

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-118085

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
H01L 21/027  
H05K 3/26  
// G03F 7/40

(21)Application number : 2000-307029

(71)Applicant : M FSI KK

(22)Date of filing : 06.10.2000

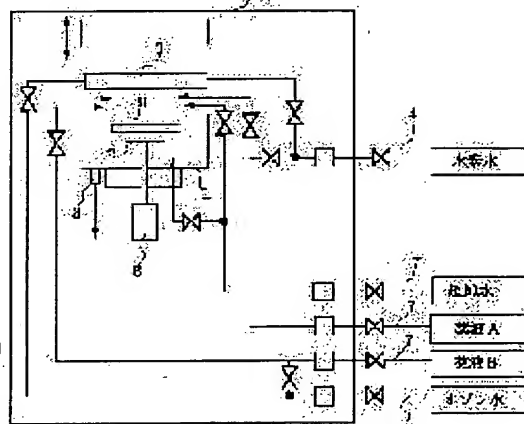
(72)Inventor : MATSUNO KOSAKU  
IGA MASAO

## (54) SUBSTRATE-TREATING METHOD AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate-treating method and a substrate-treating apparatus which obtains the same cleaning effect as in the prior art, without requiring the use of sulfuric acid, hydrogen peroxide, ammonia, oxygen plasma, etc., and without producing harmful vapors, mixing ferric components, damaging the substrate or bringing about environment load, etc.

**SOLUTION:** The substrate-treating method is a method of removing organic compounds on a substrate, comprising a step of treating the substrate with water prepared by dissolving an ozone-containing gas in ultrapure water, and a step of treating the substrate with water prepared by dissolving a hydrogen-containing gas in ultrapure water, and continuously executing these steps; or a method of removing organic compounds on the substrate, comprising a step of treating the substrate with water prepared by dissolving an ozone-containing gas and hydrogen-containing water in ultrapure water or mixing the ozone-containing water with hydrogen-containing water, or a step of treating the substrate with the ozone-containing water and the hydrogen-containing water at the same time. The treating apparatus executes the treating method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3535820

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The substrate art which is the removal approach of the organic substance which exists on a substrate, and is characterized by to perform these processes continuously including the process which processes a substrate with the water (henceforth ozone water) which dissolved the gas containing ozone in ultrapure water, and the process which processes a substrate with the water (henceforth hydrogen water) which dissolved the gas containing hydrogen in ultrapure water.

[Claim 2] The substrate art characterized by to include the process which processes a substrate with the water which is the removal approach of the organic substance which exists on a substrate, and dissolved the gas containing ozone, and the gas containing hydrogen in ultrapure water, or the water (henceforth mixed water) which mixed ozone water and hydrogen water, or processes a substrate to coincidence with ozone water and hydrogen water.

[Claim 3] The substrate art according to claim 1 or 2 which is the substrate with which a processed substrate consists of a crystal of a glass substrate, silicon, or metallic compounds.

[Claim 4] The substrate art according to claim 1 or 2 whose processed substrate is a substrate polluted with the organic substance with which the organic substance or ion was poured in.

[Claim 5] The substrate art according to claim 1 or 2 which is the substrate polluted with the organic substance to which the processed substrate adhered in the semiconductor device production process.

[Claim 6] The substrate art according to claim 1 or 2 whose ozone level of ozone water is 10 ppm or more.

[Claim 7] The substrate art according to claim 1 or 2 whose hydrogen concentration of hydrogen water is 0.5 ppm or more.

[Claim 8] The substrate art according to claim 1 or 2 whose grant rate to the processed substrate of ozone water or mixed water is 1 or more ml/min per two a substrate area of 1cm.

[Claim 9] The substrate art according to claim 1 or 2 which is activated by sonication and gives hydrogen water or mixed water to a processed substrate.

[Claim 10] The substrate art according to claim 1 or 2 which processes while carrying out level rotation of the processed substrate.

[Claim 11] The substrate art according to claim 10 whose rotational frequency of a processed substrate is 500 or more rpm.

[Claim 12] The substrate art according to claim 1 or 2 which processes within the same processor.

[Claim 13] The substrate art according to claim 1 or 2 which warms and processes a processed substrate at 30 degrees C or more.

[Claim 14] The substrate art according to claim 13 which introduces heating ultrapure water or heating nitrogen, and performs warming.

[Claim 15] before the process of either of the processes which processes a substrate with ozone water, hydrogen water, or mixed water -- a oxidizing gas -- using -- the organic substance -- ashing -- the substrate art according to claim 1 or 2 to process.

[Claim 16] The substrate art according to claim 1 or 2 which washes a substrate by the organic

solvent before the process or either of the processes which processes a substrate with ozone water, hydrogen water, or mixed water.

[Claim 17] The substrate art according to claim 1 or 2 which processes a substrate with the water containing hydrogen fluoride after the process of either of the processes which processes a substrate with ozone water, hydrogen water, or mixed water.

[Claim 18] The processor of the substrate characterized by the cylindrical thing for which it is prepared in a processing tub, the substrate supporter which carries out level rotation into this processing tub, and the upper part of a processing tub, and has the nozzle which supplies a liquid caudad, the conduit which supplies a liquid to this nozzle, and the chamber which closes the whole, and the above-mentioned nozzle has the die length more than the diameter of a substrate, and width of face narrower than the diameter of a substrate.

[Claim 19] The processor according to claim 18 which has a sonicator in a nozzle.

[Claim 20] The processor according to claim 19 with which a nozzle has the passage of ozone water, the passage of hydrogen water, or the passage of mixed water, and such passage is covered to the supersonic wave.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the substrate art and substrate processor which carry out washing removal of other foreign matters during foreign matters, such as the organic substance which remains on a substrate, or structure formation, or adhering to the back, after forming the structure (pattern) of a circuit etc. on various substrates, such as a wafer for semiconductor device formation, a glass substrate, and a ceramic substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] When forming the structure of a detailed electric component, a circuit, etc. on a substrate, said structure is formed by applying, exposing and developing the organic substance, such as a photoresist (henceforth a resist), forming the resist pattern of arbitration on a substrate, and processing a substrate front face for etching etc. After performing this processing, the unnecessary resist on a substrate is removed.

[0003] It is necessary to carry out washing removal of the detailed piece of the resist which remained on the substrate, and other foreign matters during structure formation or adhering to the back from a substrate after removal of the above-mentioned resist. This washing approach is conventionally divided into the wet approach and the dry type approach by the class, conditions, or component formation process of a resist.

[0004] In many cases, by the above-mentioned wet approach, the drug solution which has the oxidizing power which uses a sulfuric acid, hydrogen peroxide solution, etc. as a main component is used (SPM processing). On the other hand, by said dry type approach, by making oxygen into main process gas, oxidative degradation (ashing) of the organic substance on a substrate etc. was carried out, and it is removed. Moreover, washing processing which combined suitably the drug solution processing (APM processing) which uses the ashing processing, SPM processing and ammonia using the oxygen plasma, a hydrogen peroxide, etc. as a main component depending on the contamination situation of a substrate is performed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned conventional approach, in processing by the wet approach Since drugs, such as a sulfuric acid, a hydrogen peroxide, and ammonia, are used, by generating of the sulfuric-acid steam which has bad influences, such as corrosion, on a substrate, and mixing of the iron by ammonia In order for a defect to arise in the formed structure and to avoid these, a lot of wash water is needed after these processings, and the technical problem that the environmental load by wastewater is large occurs. Moreover, when the oxygen plasma is used in the dry type approach, this plasma is in a high energy condition, and has the technical problem that a serious damage may be given to the structure chemically formed in the sensitive substrate and this substrate.

[0006] Therefore, the purpose of this invention is offering the art and processor of a substrate with which the same cleaning effect as the conventional technique is acquired, without producing generating of a harmful steam, mixing of iron, damage on a substrate, an environmental load, etc., without making indispensable use of a sulfuric acid, a hydrogen peroxide, ammonia, the oxygen plasma, etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions. Namely, the process which processes a substrate with the water (henceforth ozone water) which dissolved the gas which this invention is the removal approach of the organic substance which exists on a substrate, and contained ozone in ultrapure water, The process which processes a substrate with the water (henceforth hydrogen water) which dissolved the gas containing hydrogen in ultrapure water is included. The substrate art characterized by performing these processes continuously; It is the removal approach of the organic substance which exists on a substrate. The water which dissolved the gas containing ozone, and the gas containing hydrogen in ultrapure water, Or the processor which enforces substrate art; characterized by including the process which processes a substrate with the water (both are summarized below and it is called mixed water) which mixed ozone water and hydrogen water, or processes a substrate to coincidence with ozone water and hydrogen water, and these approaches is offered.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of desirable operation is mentioned and this invention is further explained to a detail. Although various substrates, such as a substrate which consists of a crystal of a glass substrate, silicon, or metallic compounds, are mentioned and it is not limited especially, various patterns are formed on a substrate using the organic substance, such as a resist, and the substrate which passed through the resist removal process is set in the substrate processed by the approach of this invention as the main object of this invention.

[0009] That is, although various patterns are formed on a substrate of pattern exposure, development, baking, etching, resist exfoliation, etc. using a resist, in resist exfoliation, the piece of a detailed resist which a resist is not completely removed from a substrate, and the detailed piece of a resist remained on the substrate, or once exfoliated carries out the reattachment to a substrate, and various kinds of detailed foreign matters have adhered to the substrate in the above-mentioned process in many cases. Especially this invention is useful to washing of such a substrate.

[0010] Moreover, although the oxygen plasma of said dry type approach etc. is used for removal of a \*\* resist (piece of a resist which remained after resist exfoliation) when a lot of ion is poured into a resist (for example, when or more  $1\text{cm}^{1015}$  ion per two is poured in) When the injection rate of ion is about  $10^{13}$  pieces, removal of a \*\* resist is fully possible also by the approach of this invention, therefore especially the approach of this invention has the useful injection rate of ion to removal of  $10^{13}$  or less \*\* resists in semiconductor device production processes, such as LSI.

[0011] The ozone water used in this invention dissolves the gas containing ozone in ultrapure water, and the ozone level of ozone water needs to be 10 ppm or more, and is 50–100 ppm in concentration preferably. The oxidative degradation of the organic substance, such as a piece of a resist from which the ozone level has adhered to the substrate in less than 10 ppm, is inadequate. Moreover, an ozone level is so desirable that it is high, and may exceed 100 ppm. Such ozone water is easily obtained, when the gas containing the ozone generated from the well-known ozone generator is contacted by ultrapure water. The above-mentioned ozone water may contain a carbon dioxide, an ammonium carbonate, an acetic acid, or formic acid, in order to maintain the concentration of ozone other than ozone.

[0012] One or more ml/min per two of grant rates to the processed substrate of the above-mentioned ozone water is 1 – 10 ml/min preferably a substrate area of 1cm. The oxidative degradation of the organic substance, such as a piece of a resist which there is a possibility that ozone water may not spread [ a grant rate ] on the surface of [ whole ] a substrate by less than 1 ml/min, and has adhered to the substrate, is inadequate. If it is 1 or more ml/min, liquid membrane will be formed all over a processed substrate, and the organic substance will fully be disassembled. Moreover, even if a grant rate exceeds 10 ml/min, there are no profits special only by cost going up.

[0013] By giving ozone water to a processed substrate as mentioned above, oxidative degradation of the organic substance, such as a piece of a detailed resist adhering to a

substrate, is carried out, and washing removal of the organic substance which oxidized by processing by the hydrogen water performed succeedingly comes to be carried out promptly. Moreover, when there is much organic substance, such as a piece of a resist, or when there are many ion injection rates to a resist, processing by the above-mentioned ozone water may be performed continuously twice or more.

[0014] Moreover, on the occasion of processing by ozone water, a substrate or a processing ambient atmosphere can be warmed and oxidation treatment by ozone water can be promoted. warming — although 30 degrees C or more of temperature are 60 degrees C or more preferably and such warming may be performed by which approach, it can carry out by introducing heating ultrapure water and heating nitrogen gas into a processor, for example.

[0015] The hydrogen water used by this invention contacts the gas containing the hydrogen generated with the well-known hydrogen generator to ultrapure water by the well-known approach, and is obtained. 0.5 ppm or more of hydrogen concentration of hydrogen water are 1.0–1.6 ppm preferably. Since tailing with hydrogen concentration sufficient by less than 0.5 ppm cannot be desired, it is inadequate. On the other hand, if hydrogen concentration exceeds 1.6 ppm, since it \*\*\*\*s [ hydrogen gas ] and is dangerous with the bottom of atmospheric pressure, and there is generating of air bubbles and the remarkable decline in washing effectiveness is caused, it is not desirable.

[0016] One or more ml/min per two of grant rates to the processed substrate of the above-mentioned hydrogen water is 1 – 10 ml/min preferably a substrate area of 1cm. The cleaning effect of the ozonate object of the organic substance which there is a possibility that hydrogen water may not spread [ a grant rate ] on the surface of [ whole ] a substrate by less than 1 ml/min, and has adhered to the substrate, and other foreign matters is inadequate. If it is 1 or more ml/min, the liquid membrane of hydrogen water will be formed all over a processed substrate, and the above-mentioned ozonate object and other foreign matters will fully be washed. Moreover, even if a grant rate exceeds 10 ml/min, there are no profits special only by cost going up.

[0017] According to extent of contamination of a substrate, all may repeat the processing by the above-mentioned ozone water, and the processing by hydrogen water two or more times. Moreover, although it is desirable to perform processing by ozone water previously and to perform processing by hydrogen water after that as for the sequence [ water / ozone water and / hydrogen ] of processing, the reverse is sufficient as it. Furthermore, processing by ozone water and processing by hydrogen water may be performed by turns.

[0018] Furthermore by this invention, processing by ozone water and processing by hydrogen water may be performed to coincidence. Moreover, you may process by the processing liquid (B) dissolved in ultrapure water, and the gas which may process a substrate with the mixed liquor (A) which mixed said ozone water and hydrogen water by the suitable ratio, and contains ozone, and the gas containing hydrogen (being called [ Following A and B is summarized and ] mixed water). Furthermore, processing by ozone water or hydrogen water may be added before and after processing by mixed water. Heating of a substrate etc. is the same as that of the above in the ozone level of the ozone water which is used in any case, hydrogen water, or mixed water, hydrogen concentration, or the grant rate list to the substrate of these liquid, and is good for it.

[0019] Washing removal of oxides and other foreign matters, such as a piece of a detailed resist adhering to a substrate, is promptly carried out by processing a substrate with ozone water, hydrogen water, or mixed water as mentioned above. The cleaning effect of a substrate is further promoted by irradiating a supersonic wave at hydrogen water or mixed water, and activating hydrogen on the occasion of the processing especially by hydrogen water, or processing by mixed water. Although the usual approach may be used for sonication and it is not limited especially, 0.5MHz or more of frequencies of a supersonic wave is 1MHz or more preferably. In addition, a supersonic wave may be irradiated also at said ozone water.

[0020] As for processing of the substrate by the above ozone water, hydrogen water, or mixed water, it is desirable to carry out carrying out level rotation of the processed substrate, and 500 or more rpm of rotational frequencies of a processed substrate is 1000 – 3000rpm preferably. The rotational frequency of a substrate is at less than 500 rpm. It is inadequate in respect of

spinout of the foreign matter which the processing liquid on the substrate by the centrifugal force permuted and removed etc., and is not desirable in respect of on the other hand it becoming difficult for a substrate to carry out spin-dry and to form liquid membrane required for a substrate side, if a rotational frequency exceeds 3000rpm etc.

[0021] Also in order to avoid mixing of that ozone is toxic gas, the dust from the outside, etc., as for processing of the substrate by the above ozone water, hydrogen water, or mixed water, it is desirable for the whole to be sealed and to carry out within the external world and the intercepted ambient atmosphere. In addition, after processing termination, the ozone which remains in the processing field can be easily defanged by the pyrolysis or UV irradiation.

[0022] In this invention, although it is not indispensable, the need is accepted. Moreover, ozone water, Before the process of either of the processes which processes a substrate with hydrogen water or mixed water the organic substance which has adhered to the substrate using oxidizing gases, such as ozone gas and oxygen gas, -- ashing -- it processing or The effectiveness of this invention can be further heightened by an organic solvent's washing a substrate before the above-mentioned process, or processing a substrate with the water containing hydrogen fluoride after the above-mentioned process.

[0023] Next, the processor of this invention is explained. The processor for enforcing said approach of this invention The substrate supporter 2 which carries out level rotation into the processing tub 1 and this processing tub as shown in drawing 1 , It is characterized by the cylindrical thing for which it is prepared in the upper part of a processing tub, and has the nozzle 3 which carries out the regurgitation of the liquid caudad, the conduit 4 which supplies a liquid to this nozzle, and the chamber 5 which closes the whole, and the above-mentioned nozzle 3 has the die length more than the diameter of a substrate 9, and width of face narrower than the diameter of a substrate. In addition, it has the drain 8 which discharges the conduit 7 which supplies alkali solutions, such as acids, such as the motor 6 made to rotate said substrate supporter 2, other required drugs, for example, ultrapure water, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and hydrogen fluoride, and ammonia, carbon dioxide gas, nitrogen gas, a carboxylic-acid system compound, etc., and the liquid collected on the processing layer 1.

[0024] In the equipment shown in drawing 1 , on the substrate supporter 2 , one sheet or two or more substrates 9 be laid , by chuck methods , such as a suitable means , for example , a vacuum type , a side face support type , etc. , like said explanation , after pretreating a substrate if needed , ozone water , hydrogen water , or mixed water be supplied at a series of processes on the substrate which be carrying out level rotation , and a substrate be washed . After a substrate is washed, the rinse of the substrate is carried out with ultrapure water if needed, the rotational frequency of the substrate supporter 2 is raised, desiccation removal of the liquid which has adhered to the substrate by the so-called spin-dry method is carried out, and the washed substrate is obtained.

[0025] moreover, the water solution (mixed water) which dissolved the gas which mixes said ozone water and hydrogen water by the predetermined ratio, or contains ozone in processing a substrate with mixed water, and the gas containing hydrogen in ultrapure water by predetermined concentration -- preparing -- one path of the illustration -- this mixed water -- a nozzle 3 -- supply -- and what is necessary is just to make it breathe out Moreover, what is necessary is to control the amount of supply of ozone water and hydrogen water in predetermined proportion, and just to make a nozzle 3 breathe out to coincidence to delivery and a substrate 9, when processing a substrate to coincidence with ozone water and hydrogen water.

[0026] In the equipment of above-mentioned this invention, it has the description especially in the configuration of a nozzle. One of them is shown in drawing 2 . Drawing 2 is the perspective view, side elevation, and front view of a nozzle, and it is made almost identically [ the die length of this nozzle ] to the diameter of a substrate, or longer, and width of face is narrowed and consists rod-like of a diameter of a substrate. The cel 22 to which the cel 21, hydrogen water, or mixed water with which ozone water or mixed water is supplied in the example of illustration is supplied divides this nozzle, and it is formed of 23, and while the conduit 24 which supplies each liquid is formed in each cel, respectively, the delivery 25 which carries out the regurgitation of the liquid is established in the lower part, respectively. Thus, the uniform regurgitation of ozone



water, hydrogen water, or mixed water becomes possible by dividing the passage of ozone water, hydrogen water, or mixed water into many cels, and supplying ozone water, hydrogen water, or mixed water to each cel, and making it breathe out from each delivery.

[0027] The quartz rod 26 which is the ultrasonic generator which has penetrated the cel in the die-length direction is formed in each cel 22 which carries out the regurgitation of each cel 21 which carries out the regurgitation of ozone water or the mixed water and hydrogen water, or the mixed water, and a supersonic wave is irradiated by ozone water, hydrogen water, or mixed water, respectively. Since it is desirable to ultrasonicate hydrogen water or mixed water and the ultrasonic irradiation of ozone water is not indispensable, it is not necessary to form the quartz rod 26 in the cel of ozone water. Amplifier is connected with the above-mentioned quartz rod 26, the quartz rod 26 is vibrated, and a supersonic wave is generated.

[0028] It is desirable that ultrasonicate only hydrogen water or mixed water, have ozone water when not ultrasonicated, and the shock absorber 27 which is an ultrasonic shield is formed between the cels 22 of the cel 21 of ozone water, hydrogen water, or mixed water. Since the substrate itself is carrying out high-speed rotation by [ like \*\*\*\* ] supplying ozone water, hydrogen water, or mixed water to a substrate front face using the nozzle of a configuration, the above-mentioned ozone water, hydrogen water, or mixed water is sprinkled by homogeneity on a substrate front face, and washing processing of the substrate is carried out at homogeneity.

[0029]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. The following examples and examples of a comparison are one example to the last, and do not limit this invention at all. Moreover, suitable processing conditions should change with the changes in the amount of the contamination adhering to a substrate, and he should only understand that it is not the purpose of this invention to remove a \*\* resist. In the approach of this invention, he should understand what effectiveness can be desired for about removal of the substrate polluted with the organic substance, and the foreign matter resulting from the organic substance at large according to the following example. Moreover, as for the substrate after being processed by the approach of this invention, according to this invention, it is also suggested that the property of the structure (pattern) where it is formed there since the cleanliness of the front face is high improves. In addition, in the following, SPM (processing) means processing by the mixture of a sulfuric acid (96 % of the weight of concentration), and hydrogen peroxide solution (30 % of the weight of concentration), APM (processing) means processing by the mixture of aqueous ammonia (28 % of the weight of concentration), and hydrogen peroxide solution (30 % of the weight of concentration), and these processing liquid is suitably diluted and used with ultrapure water.

[0030] The example 1 (preparation of a sample) of reference a 8 inch CZSi wafer (henceforth a substrate) -- a wet dipping former washing station -- APM processing (hydrogen peroxide solution: ammonia : ultrapure water = 1:1:8) -- it ultrasonicated 70 degrees C. BEKU [ I line sensitization resist was applied to this substrate in the single-wafer-processing spin coater after drying the processed substrate, I line performed complete exposure, and the resist was exposed, and ]. Then, the ion implantation of BF<sub>2</sub> or the As was carried out. BF's<sub>2</sub> amount of dopes made Sample A the thing of 5.0E13 atoms/cm<sup>2</sup> (acceleration voltage: 15keV), and the amount of dopes of As made Sample B the thing of 8.0E13 atoms/cm<sup>2</sup> (acceleration voltage: 30keV), and made Sample C what nothing dopes. The preparation conditions of a sample are shown in the following table 1. Each of each samples measured resist thickness with optical interference pattern thickness measurement equipment.

[0031]

表1：サンプルの調製条件

Sample	A	B	C
使用基板	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ
レジスト膜厚	約7000 Å	約7000 Å	約7000 Å
感光条件	I線 全面露光 25秒	I線 全面露光 25秒	I線 全面露光 25秒
ベーク条件	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、5秒	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、5秒	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、5秒
注入イオン種	BF <sub>2</sub>	As	—
イオン注入量	5.0E13 atoms/cm <sup>2</sup>	8.0E13 atoms/cm <sup>2</sup>	—
打ち込み条件	15keV	30keV	—

## [0032] Example 1 (processing of a sample)

The resist by ozone water was exfoliated about each sample, and the approach (sequence processings 1-3) of this invention of using ozone water, hydrogen water, or mixed water was used for washing after exfoliation. Processing bundled up processing to exfoliation of a resist, washing, and subsequent desiccation continuously using the equipment shown in drawing 1, and was performed within the same same equipment and processing chamber. The combination of sequence processing of each sample is shown in the following table 2. In addition, the reference processing 1 is an example of a comparison.

## [0033]

表2：サンプルのシーケンス処理の組み合わせ

処理条件名	レジスト剥離の方法	剥離後の洗浄1	剥離後の洗浄2
シーケンス処理1	オゾン水(60ppm)	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理2	SPM	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理3	SPM	なし	おろし水(60ppm) + 水素水(1.5ppm)
Reference 処理1	SPM	なし	APM

[0034] Sequence Processing 1: Resist exfoliation processing by ozone water: The ozone water which processes each sample was breathed out from the nozzle shown in drawing 2. The processing conditions in this processing step are shown in the following table 3. Moreover, the resist thickness before and behind processing is also shown. The discharge quantity of the ozone water at this time is 10 ml/min per two a substrate area of 1cm. Ozone water was further breathed out for the ultrapure water heated by 50 degrees C at the quartz heater from the delivery other than the delivery of ozone water discharge and from it by the same discharge quantity as the above to the substrate.

## [0035]

表3：オゾン水(60ppm)によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	12分	15分	10分
処理温度	50℃	50℃	50℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

[0036] Oxidization decomposition processing by the ozone water after resist exfoliation: Observation under the microscope of the laser light source was performed about the substrate after resist exfoliation. Although the residual of the resist film was not checked in a substrate front face, some piece of a resist and comparatively big foreign matter remained. These foreign matters are foreign matters which use the oxide of carbon or silicon as a main component. The foreign matter which remains to the substrate immediately after resist exfoliation was carrying out the particle size distribution which have a peak in about 3 micrometers. Therefore, since oxidative degradation of these foreign matters was easily carried out with ozone water with oxidizing power, oxidative degradation processing of the foreign matter by ozone water was performed. Oxidative degradation processing was performed by breathing out ozone water from the nozzle shown in drawing 2. The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. The processing conditions and result of each sample at this time are shown in the following table 4. Ozone water was breathed out by 10 ml/min per two a substrate area of 1cm from the nozzle.

[0037]

表4：オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30秒	30秒	30秒
処理温度	25℃	25℃	25℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2560個 > 0.2 μm	3200個 > 0.2 μm	1220個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	3201個 > 0.2 μm	3600個 > 0.2 μm	1802個 > 0.2 μm

[0038] Washing processing by the hydrogen water after the oxidative-degradation processing by ozone water: Hydrogen water was breathed out from the nozzle which has the ultrasonic radiator shown in drawing 2, and processed each sample. The frequency of the supersonic wave at this time is 1.5MHz. The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. In the review under the microscope before processing, the piece of a resist was hardly checked but it was only that a minute foreign matter remains. Moreover, the particle size distribution of a foreign matter were shifted to about 1 micrometer from 3 micrometers, and it was shown that oxidative degradation of the comparatively big foreign matter which remained after resist exfoliation was carried out. The ORP value of hydrogen water is [ about ]. -It is 550mV, and a foreign matter is removed by electrostatic repulsion in order that the surface potential on a particle and a substrate may

charge to negative [ same ]. Moreover, also physically a foreign matter is removed by the effectiveness of the cavitation by the supersonic wave, and radicals, such as hydrogen and HIDOROKISHI, occur. Spin-dry of 3000rpm was performed in the nitrogen air current after this processing step. Each sample after processing was washed good.

[0039]

表5：水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	3201 個 > 0.2 μm	3600 個 > 0.2 μm	1802 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	7 個 > 0.2 μm	10 個 > 0.2 μm	9 個 > 0.2 μm

[0040] Resist exfoliation processing by sequence processing 2SPM processing: The common drug solution bus washing station performed SPM processing which processes a sample. The processing conditions in this processing step are shown in the following table 6. Moreover, the resist thickness before and behind processing is also shown.

表6：SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
混合比（容量比） （硫酸：過酸化水素水）	4：1	4：1	4：1
処理時間	7 分	7 分	5 分
処理温度	100 ℃	100 ℃	100 ℃
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

[0041] Observation according the substrate after resist exfoliation to the microscope of the laser light source was performed. The residual of the resist film was not checked in a substrate front face. The foreign matter which remains to the substrate immediately after resist exfoliation was carrying out the particle size distribution which have a peak in about 1 micrometer. It went into the oxidative degradation step by the following ozone water.

[0042] Oxidization decomposition processing by the ozone water after resist exfoliation:

Observation according the substrate after resist exfoliation to the microscope of the laser light source was performed. Although the residual of the resist film was not checked in a substrate front face, some piece of a resist and comparatively big foreign matter remained. These foreign matters are foreign matters which use the oxide of carbon or silicon as a main component. The foreign matter which remains to the substrate immediately after resist exfoliation was carrying out the particle size distribution which have a peak in about 0.5 micrometers. Therefore, since oxidative degradation of these foreign matters was easily carried out with ozone water with oxidizing power, oxidative degradation processing by ozone water was performed. It processed by breathing out ozone water from the nozzle shown in drawing 2 . The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. The processing conditions and result of each sample at this time are shown in Table 7. Ozone water was breathed out by 10 ml/min per two a substrate area of 1cm from the nozzle.

[0043]

表7：オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2255 個 > 0.2 μm	4856 個 > 0.2 μm	1280 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm

[0044] Washing processing by the hydrogen water after the oxidative-degradation processing by ozone water: Discharge and each sample were processed from the nozzle which has the ultrasonic radiator which shows hydrogen water to drawing 2 . The frequency of the supersonic wave at this time is 1.5MHz. The processing conditions and result of each sample are shown in the following table 8. The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. It was only that a minute foreign matter remains in the review under the microscope before processing. Spin-dry of 3000rpm was performed in the nitrogen air current after this processing step. Each sample after processing is washed good, giving the result which does not have this example inferiority as compared with processing conventionally was shown, and it was suggested that the conventional processing can be substituted.

[0045]

表8：水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30 秒	30 秒	20 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1000rpm	1000rpm	1000rpm
異物数(処理前)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	8 個 > 0.2 μm	10 個 > 0.2 μm	6 個 > 0.2 μm

[0046] Resist exfoliation processing by sequence processing 3SPM processing: The common drug solution bus washing station performed SPM processing which processes a sample. The processing conditions in this processing step are shown in the following table 9. Moreover, the resist thickness before and behind processing is also shown.

[0047]

表9：SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比（容量比） （硫酸：過酸化水素水）	4：1	4：1	4：1
処理時間	10分	13分	13分
処理温度	100℃	125℃	125℃
レジスト膜厚（処理前）	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚（処理後）	全て剥離	全て剥離	全て剥離

[0048] Observation under the microscope of the laser light source was performed about the substrate after resist exfoliation. Although most big foreign matters were not checked in a substrate front face, there was very much adhesion of a foreign matter depending on a sample. This is considered to be a phenomenon resulting from degradation of SPM. After this exfoliation processing, the processing substrate was immersed for 5 minutes into ultrapure water, rinse removal of the SPM was carried out, and desiccation by spin-dry was performed.

[0049] Washing processing by the hydrogen water (mixed water) which added the ozone water after resist exfoliation: The substrate was processed after the above-mentioned SPM processing using the mixed water which added ozone water in hydrogen water (1.5 ppm). The concentration of the ozone water added at this time is 60 ppm. The ozone level at this time should have been chosen with the degree of contamination of the foreign matter which should be removed, the contamination combined the organic substance with it being mainly by this example, and the concentration like the above is set up according to the degree of contamination being high. In processing of a substrate, the mixed water of 3 ml/min was breathed out per two a substrate area of 1cm, and washing processing of discharge and each sample was carried out at it from the nozzle which has the ultrasonic radiator shown in drawing 2. The frequency of the supersonic wave at this time is 1.5MHz. The processing conditions and result of each sample are shown in the following table 10. The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. In the review under the microscope before processing, the piece of a resist was hardly checked but it was only that a minute foreign matter remains. Moreover, the particle size distribution of a foreign matter are shifted to about 1 micrometer from 3 micrometers, and it is shown that oxidative degradation of the comparatively big foreign matter which remained after resist exfoliation was carried out. A hydrogen water independent ORP value is [ about ]. -It is 550mV, and an oxide is removed by electrostatic repulsion in order that the surface potential on a particle and a substrate may charge to negative [ same ]. Moreover, also physically a foreign matter is removed by the effectiveness of the cavitation by the supersonic wave, and radicals, such as hydrogen and HIDOROKISHI, occur. Spin-dry of 3000rpm was performed in the nitrogen air current after this processing step. Each sample after processing was washed good.

[0050]

表10：混合水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	混合水	混合水	混合水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
混合水の容量混合比	おろ水1:水素水8	おろ水1:水素水8	おろ水1:水素水8
処理時間	30 秒	30 秒	20 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	102個 > 0.2 μm	89個 > 0.2 μm	251個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	15個 > 0.2 μm	21個 > 0.2 μm	29個 > 0.2 μm

[0051] Considering the above result, it was shown especially that processing by ozone water, hydrogen water, or mixed water is effective in removal of the foreign matter after resist exfoliation. In addition, only in the removal of these foreign matters without removal of a lot of organic substance like a resist, although sheet equipment is performing this example, even if it processes a dipping former using hydrogen water, ozone water, or mixed water, the almost same effectiveness is acquired. Therefore, this invention is useful irrespective of the mode of equipment in the viewpoint of removal of a foreign matter.

[0052] The example 1 (reference processing 1) of a comparison

Resist exfoliation processing by SPM: The conditions of the resist exfoliation processing by SPM are shown in the following table 11. Moreover, the resist thickness before and behind processing is shown. Drug solution dipping former equipment performed processing. All resists exfoliated.

[0053]

表11：SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比（容量比） （硫酸：過酸化水素水）	4：1	4：1	4：1
処理時間	10 分	13 分	13 分
処理温度	100 ℃	125 ℃	125 ℃
レジスト膜厚(処理前)	12200 Å	12400 Å	12500 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

[0054] Although most big foreign matters were not checked when the review under a microscope was performed, there was very much adhesion of a foreign matter by the sample. This is considered to be a phenomenon resulting from degradation of SPM. After having immersed the processing substrate for 5 minutes into ultrapure water, carrying out rinse removal of the SPM after this washing processing and performing desiccation by spin-dry, washing processing by APM was performed.

[0055] Washing processing by APM after the resist exfoliation processing by SPM: It processed by immersing each sample in the drug solution dipping former washing station which has vibrator in the lower part of a flush tank. The frequency of the supersonic wave at this time is 1.5MHz. The laser-light-scattering mold foreign matter counter performed foreign matter measurement before and behind processing. Processing conditions and a result are shown in the following table

12. Most remaining foreign matters were removed.

[0056]

表12：APMによる異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	APM	APM	APM
液混合比（容量比） （アモニア：過酸化水素水：超純水）	1：1：8	1：1：8	1：1：8
処理時間	5分	5分	5分
処理温度	65℃	65℃	65℃
異物数（処理前）	45個 > 0.2 μm	51個 > 0.2 μm	55個 > 0.2 μm
異物数（処理後）	8個 > 0.2 μm	10個 > 0.2 μm	9個 > 0.2 μm

[0057] It was proved that it is the certification of saying [ that the processing sequence of this invention can be conventionally equal to an alternative of processing ] with the conventional processing of the above-mentioned example of a comparison to have given the result which is not inferiority, and said example solves the above-mentioned technical problem, and this invention's is especially useful.

[0058]

[Effect of the Invention] In the process which removes the unnecessary resist after forming semiconductor device structure, since only ozone water, hydrogen water, or mixed water is being used for the approach of this invention, it is a low cost method of an environmental load being small and not giving a damage to component structure. Since the approach of this invention keeps the electrical property fall of the component by corrosion to the minimum and can expect improvement in the product yield, it enables reduction of the running cost of semiconductor fabrication machines and equipment, and improvement in safety. Thus, a series of processings in the washing process after the resist exfoliation using ozone water, hydrogen water, or mixed water can be adapted also for many problems in future manufactures, such as energy saving, with reduction of an environmental load, and facilitation of a component formation process.

[0059] Foreign matters, such as a \*\* resist which exists on a substrate, were removed until now using a sulfuric acid, ammonia, the hydrogen peroxide, or the organic solvent. Since these drug solutions are not used for the approach of this invention and it does not corrode the structure or the wiring material of a semiconductor device remarkably, the damage of component structure is mitigated, for example, it improves the dependability of the component engine performance, and it leads to the process for preventing corrosion, or the cost reduction of the ingredient used for processing, and mitigation of the corrosion to a wiring material leads to the fall of the electric resistance of a component, reduction of power consumption, and improvement in the speed of the component engine performance.

[0060] Moreover, although processing which activates and uses conventional hydrogen water is enabled by removing a minute foreign matter The approach of this invention combining processing by hydrogen water with processing by the above-mentioned ozone water, or by using mixed water For example, without using the conventional drug solution of high grades, such as a sulfuric acid, from exfoliation of resists, such as a resist Meaning is in it being possible to carry out by putting the process to subsequent washing in block, and the processing will not become possible without by using the approach and equipment of this invention which made it possible.

[0061] According to this invention, it becomes possible to be carried out by the process of resist exfoliation and washing bundling up in this way, and carrying of the substrate for every down stream processing is unnecessary, and merits, such as reduction of contact opportunities with a risk drug solution and reduction of contamination contact opportunities, arise. Moreover, this merit is the reason of this batch processing being able to contribute to cost reduction etc.



\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram of the processor of this invention.

[Drawing 2] Drawing explaining the structure of a nozzle.

[Description of Notations]

- 1: Processing tub
- 2: Substrate supporter
- 3: Nozzle
- 4: Conduit
- 5: Chamber
- 6: Motor
- 7: Conduit
- 8: Drain
- 9: Substrate
- 21 22: Gel
- 23: Partition
- 24: Conduit
- 25: Delivery
- 26: Quartz rod
- 27: Shock absorber

---

[Translation done.]

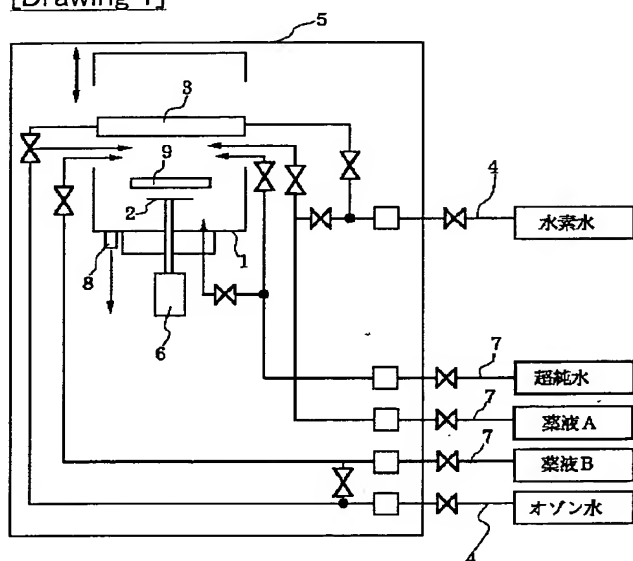
\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

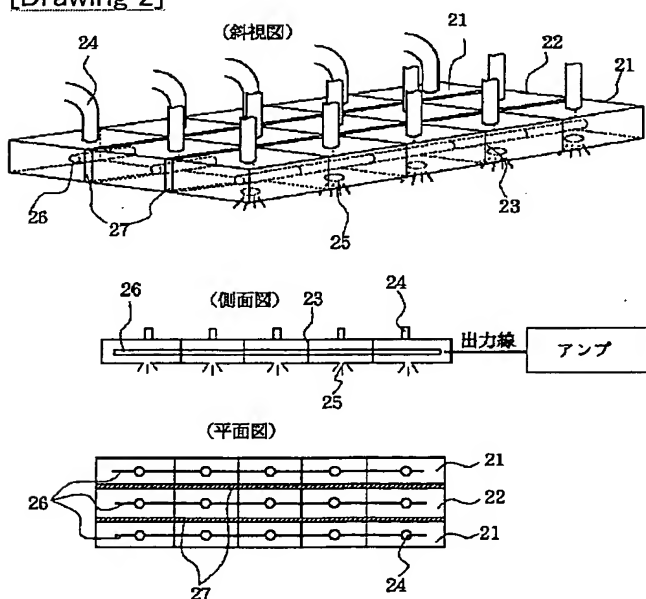
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

特開2002-118085

(P2002-118085A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テ-マ-コ-ト\* (参考)

H O 1 L 21/304

641

H O 1 L 21/304

641 2H096

643

6 4 3 A      5 E 3 4 3

21/027

H05K 3/26

E 5 F 0 4 6

H05K 3/26

G O 3 F 7/40

// G 0 3 F 7/40

H O 1 L 21/30

5 7 2 B

審査請求 有 請求項の数20 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-307029(P2000-307029)

(22) 出願日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(71)出願人 597140523

エム・エフエスアイ株式会社

東京都千代田区飯田橋1丁目5番10号

(72)発明者 松野 幸作

岡山県岡山市栢谷1062-1

(72)発明者 伊賀 雅夫

岡山県岡山市高柳西町7-55

(74) 代理人 100098707

弁理士 近藤 利英子 (外1名)

Fターム(参考) 2H096 EA02 LA02

5E343 AA02 AA22 AA23 AA26 EE05

EE06 EE08 EE13 EE17 EE23

GG20

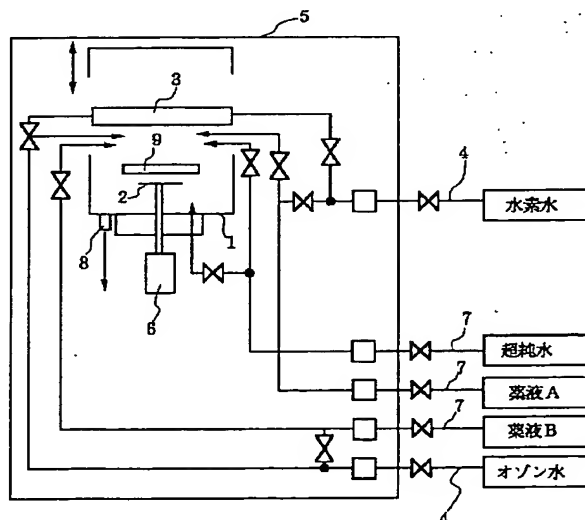
5F046 MA02 MA10

(54) 【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 硫酸、過酸化水素、アンモニア、酸素プラズマ等の使用を必須とせずに、有害蒸気の発生、鉄分の混入、基板の損傷、環境負荷等を生じることなく、従来技術と同様な洗浄効果が得られる基板の処理方法及び処理装置の提供。

【解決手段】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含むガスを超純水に溶解した水で基板を処理する工程と、水素を含むガスを超純水に溶解した水で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行う基板処理方法；基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含むガスと水素を含むガスとを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水とを混合した水で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時に処理する工程を含む基板処理方法；および該方法を実施する処理装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスを超純水に溶解した水（以下オゾン水という）で基板を処理する工程と、水素を含有了したガスを超純水に溶解した水（以下水素水という）で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行うことを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】 基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含有了したガスと水素を含有了したガスを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水とを混合した水（以下混合水という）で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時に処理する工程を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項3】 被処理基板が、ガラス基板、シリコンもしくは金属化合物の結晶からなる基板である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項4】 被処理基板が、有機物またはイオンが注入された有機物で汚染された基板である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項5】 被処理基板が、半導体素子製造工程において付着した有機物で汚染された基板である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項6】 オゾン水のオゾン濃度が、10ppm以上である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項7】 水素水の水素濃度が、0.5ppm以上である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項8】 オゾン水、または混合水の被処理基板に対する付与速度が、基板面積1cm<sup>2</sup>当たり1ml/min以上である請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項9】 水素水、または混合水を、超音波処理により活性化して被処理基板に付与する請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項10】 被処理基板を水平回転させながら処理を行なう請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項11】 被処理基板の回転数が、500rpm以上である請求項10に記載の基板処理方法。

【請求項12】 同一の処理装置内で処理を行なう請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項13】 被処理基板を30℃以上に加温して処理する請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項14】 加温を、加熱超純水または加熱窒素を導入して行なう請求項13に記載の基板処理方法。

【請求項15】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、酸化性ガスを用いて有機物を灰化処理する請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項16】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、有機溶剤で基板の洗浄を行なう請求項1または2に記載の基板処理方

法。

【請求項17】 オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の後に、フッ化水素を含んだ水で基板を処理する請求項1または2に記載の基板処理方法。

【請求項18】 処理槽と、該処理槽中において水平回転する基板保持体と、処理槽の上部に設けられ、下方に液体を供給するノズルと、該ノズルに液体を供給する導管と、全体を閉鎖するチャンバーとを有し、上記ノズルが基板の直径以上の長さで基板の直径より狭い幅とを有する棒状であることを特徴とする基板の処理装置。

【請求項19】 ノズル中に超音波発生装置を有する請求項18に記載の処理装置。

【請求項20】 ノズルが、オゾン水の流路、水素水の流路または混合水の流路を有し、これらの流路が超音波に対して遮蔽されている請求項19に記載の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子形成用のウェハ、ガラス基板、セラミック基板などの各種基板の上に回路などの構造（パターン）を形成した後、基板上に残留する有機物などの異物や構造形成中または後に付着した他の異物を洗浄除去する基板処理方法と基板処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】基板上に微細な電気的素子や回路などの構造を形成する場合、基板上にフォトリソ（以下レジストという）などの有機物を塗布、露光、現像して、任意のレジストパターンを形成し、基板表面をエッチングなどの処理をすることによって、前記構造を形成している。この処理を行った後に基板上の不要なレジストを除去する。

【0003】上記のレジストの除去後には、基板上に残ったレジストの微細片や、構造形成中または後に付着した他の異物を基板から洗浄除去する必要がある。従来この洗浄方法は、レジストの種類や条件、あるいは素子形成工程によって湿式方法と乾式方法とに分けられている。

【0004】上記湿式方法では、多くの場合、硫酸、過酸化水素水などを主たる成分とする酸化力を有する薬液を用いている（SPM処理）。一方、前記乾式方法では、酸素を主たるプロセスガスとして、基板上の有機物などを酸化分解（アッシング）して除去している。また、基板の汚染状況によっては、酸素プラズマを用いたアッシング処理、SPM処理およびアンモニアと過酸化水素などを主たる成分とする薬液処理（APM処理）を適当に組み合わせた洗浄処理が行なわれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来方法において、湿式方法で処理する場合には、硫酸、過酸化水素、

アンモニアなどの薬剤を使用することから、基板に腐蝕などの悪影響を与える硫酸蒸気の発生や、アンモニアによる鉄分の混入によって、形成された構造に欠陥が生じることがあり、これらを回避するためには、これらの処理後に、大量の洗浄水を必要とし、かつ排水による環境負荷が大きという課題がある。また、乾式方法において酸素プラズマを用いると、該プラズマは高エネルギー状態であり、化学的に敏感な基板および該基板に形成された構造に大きなダメージを与えることがあるという課題がある。

【0006】従って本発明の目的は、硫酸、過酸化水素、アンモニア、酸素プラズマなどの使用を必須とせず、有害蒸気の発生、鉄分の混入、基板の損傷、環境負荷などを生じることなく、従来技術と同様な洗浄効果が得られる基板の処理方法および処理装置を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含むガスを超純水に溶解した水（以下オゾン水という）で基板を処理する工程と、水素を含むガスを超純水に溶解した水（以下水素水という）で基板を処理する工程とを含み、これらの工程を連続的に行うことを特徴とする基板処理方法；基板上に存在する有機物の除去方法であって、オゾンを含むガスと水素を含むガスを超純水に溶解した水、もしくはオゾン水と水素水とを混合した水（以下両者を総めて混合水という）で基板を処理するか、あるいはオゾン水と水素水とで基板を同時に処理する工程を含むことを特徴とする基板処理方法；およびこれらの方法を実施する処理装置を提供する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明の方法によって処理される基板とは、例えば、ガラス基板、シリコンもしくは金属化合物の結晶からなる基板などの各種基板が挙げられ、特に限定されないが、レジストなどの有機物を用いて基板上に各種パターンを形成し、レジスト除去工程を経た基板が本発明の主たる対象となる。

【0009】すなわち、レジストを用いて、パターン露光、現像、ベーキング、エッチング、レジスト剥離などによって基板上に各種パターンが形成されるが、レジスト剥離において、レジストが完全に基板から除去されることはなく、微細なレジスト片が基板上に残り、あるいは一旦剥離した微細レジスト片が基板に再付着したり、また、上記工程において各種の微細な異物が基板に付着している場合が多い。本発明はこのような基板の洗浄に特に有用である。

【0010】また、レジストに多量のイオンを注入した場合、例えば、 $1\text{ cm}^2$ 当たり $10^{15}$ 個以上イオンを注

入した場合には、残レジスト（レジスト剥離後に残ったレジスト片）の除去には前記乾式方法の酸素プラズマなどを用いるが、イオンの注入量が $10^{13}$ 個程度の場合には、本発明の方法でも十分に残レジストの除去が可能であり、従って本発明の方法は、LSIなどの半導体素子製造工程において、イオンの注入量が $10^{13}$ 個以下の残レジストの除去に特に有用である。

【0011】本発明において使用するオゾン水は、オゾンを含む気体を超純水に溶解させたものであり、オゾン水のオゾン濃度は $10\text{ ppm}$ 以上であることが必要で、好ましくは $50\sim 100\text{ ppm}$ の濃度である。オゾン濃度が $10\text{ ppm}$ 未満では、基板に付着しているレジスト片などの有機物の酸化分解が不充分である。また、オゾン濃度は高い程好ましく、 $100\text{ ppm}$ を越えてもよい。このようなオゾン水は、公知のオゾン発生装置から発生したオゾンを含む気体を超純水に接触されることにより容易に得られる。上記オゾン水は、オゾンの他に、オゾンの濃度を維持するために、二酸化炭素、炭酸アンモニウム、酢酸または蟻酸などを含有していてもよい。

【0012】上記オゾン水の被処理基板に対する付与速度は、基板面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $1\text{ ml/min}$ 以上、好ましくは $1\sim 10\text{ ml/min}$ である。付与速度が $1\text{ ml/min}$ 未満では、オゾン水が基板の表面全体に行き渡らないおそれがあり、基板に付着しているレジスト片などの有機物の酸化分解が不充分である。 $1\text{ ml/min}$ 以上であれば被処理基板全面に液膜が形成され、有機物が十分に分解される。また、付与速度が $10\text{ ml/min}$ を越えても、コストが上昇するのみで特別の利益はない。

【0013】以上のように被処理基板にオゾン水を付与することにより、基板に付着している微細レジスト片などの有機物は酸化分解され、引き続いて行なわれる水素水による処理で酸化された有機物などが速やかに洗浄除去されるようになる。また、レジスト片などの有機物が多い場合やレジストに対するイオン注入量が多い場合には、上記のオゾン水による処理は2回以上連続して行なってもよい。

【0014】また、オゾン水による処理に際しては、基板あるいは処理雰囲気を加温してオゾン水による酸化処理を促進させることができる。加温温度は $30^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $60^\circ\text{C}$ 以上であり、このような加温は何れの方法で行なってもよいが、例えば、加熱超純水や加熱窒素ガスを処理系に導入することによって行なうことができる。

【0015】本発明で使用する水素水は、公知の水素発生装置で発生した水素を含む気体を、公知の方法で超純水に接触させて得られる。水素水の水素濃度は、 $0.5\text{ ppm}$ 以上、好ましくは $1.0\sim 1.6\text{ ppm}$ である。水素濃度が $0.5\text{ ppm}$ 未満では、十分な異物除去が望めないため不充分である。一方、水素濃度が $1.6\text{ ppm}$

mを越えると、大気圧下で水素ガスが脱離して危険であり、また、気泡の発生があり、洗浄効率の著しい低下を招くので好ましくない。

【0016】上記水素水の被処理基板に対する付与速度は、基板面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $1\text{ ml/min}$ 以上、好ましくは $1\sim 10\text{ ml/min}$ である。付与速度が $1\text{ ml/min}$ 未満では、水素水が基板の表面全体に行き渡らないおそれがあり、基板に付着している有機物のオゾン酸化物および他の異物の洗浄効果が不充分である。 $1\text{ ml/min}$ 以上であれば、被処理基板全面に水素水の液膜が形成され、上記オゾン酸化物および他の異物が十分に洗浄される。また、付与速度が $10\text{ ml/min}$ を越えても、コストが上昇するのみで特別の利益はない。

【0017】上記オゾン水による処理および水素水による処理は、基板の汚染の程度に従って、いずれも複数回繰り返してもよい。また、オゾン水と水素水との処理の順序は、オゾン水による処理を先に行ない、その後水素水による処理を行なうのが好ましいが、その逆でもよい。さらにオゾン水による処理と水素水による処理を交互に行ってもよい。

【0018】さらに本発明では、オゾン水による処理と水素水による処理とを同時に行ってもよい。また、前記オゾン水と水素水とを適当な比率で混合した混合液

(A)で基板を処理してもよく、また、オゾンを含む気体と水素を含む気体を超純水に溶解させた処理液(B)

(以下AおよびBを纏めて混合水という)で処理してもよい。さらに混合水による処理の前後にオゾン水または水素水による処理を付加してもよい。いずれの場合にも使用するオゾン水、水素水または混合水のオゾン濃度または水素濃度、あるいはこれらの液の基板に対する付与速度並びに基板などの加熱は前記と同様でよい。

【0019】以上のようにオゾン水と水素水、あるいは混合水で基板を処理することにより、基板に付着している微細レジスト片などの酸化物や他の異物は速やかに洗浄除去される。特に水素水による処理、あるいは混合水による処理に際しては、水素水または混合水に超音波を照射して水素を活性化させることによって、基板の洗浄効果が一層促進される。超音波処理は通常の方法でよく、特に限定されないが、超音波の周波数は $0.5\text{ MHz}$ 以上、好ましくは $1\text{ MHz}$ 以上である。なお、前記オゾン水にも超音波を照射しても構わない。

【0020】以上のオゾン水、水素水あるいは混合水による基板の処理は、被処理基板を水平回転させながら行なうことが好ましく、被処理基板の回転数は $500\text{ rpm}$ 以上、好ましくは $1000\sim 3000\text{ rpm}$ である。基板の回転数が $500\text{ rpm}$ 未満では遠心力による基板上での処理液の置換、および除去した異物のスピントアウトなどの点で不充分であり、一方、回転数が $3000\text{ rpm}$ を越えると、基板がスピンドライして基板面に必要な液膜を形成することが困難になるなどの点で好まし

くない。

【0021】以上のオゾン水、水素水あるいは混合水による基板の処理は、オゾンが毒性のあるガスであることや外部からの埃などの混入を避けるためにも、全体が密閉され、外界と遮断された雰囲気内で行なうことが好ましい。なお、処理終了後には、処理領域に残っているオゾンは熱分解や紫外線照射によって容易に無害化できる。

【0022】また、本発明において、必須ではないが、必要に応じて、オゾン水、水素水または混合水で基板を処理する工程のいずれかの工程の前に、オゾンガス、酸素ガスなどの酸化性ガスを用いて基板に付着している有機物を灰化処理したり、上記工程の前に有機溶剤で基板の洗浄を行なったり、あるいは上記工程の後にフッ化水素を含んだ水で基板を処理することにより本発明の効果を一層高めることができる。

【0023】次に本発明の処理装置について説明する。本発明の前記方法を実施するための処理装置は、図1に示すように、処理槽1と、該処理槽中において水平回転する基板保持体2と、処理槽の上部に設けられ、下方に液体を吐出するノズル3と、該ノズルに液体を供給する導管4と、全体を閉鎖するチャンパー5とを有し、上記ノズル3が基板9の直径以上の長さで基板の直径より狭い幅とを有する棒状であることを特徴としている。その他、前記基板保持体2を回転させるモーター6、その他の必要な薬剤、例えば、超純水、塩酸、硫酸、弗化水素などの酸、アンモニアなどのアルカリ溶液、炭酸ガス、窒素ガス、カルボン酸系化合物などを供給する導管7、処理層1に溜った液体を排出するドレイン8などを有する。

【0024】図1に示す装置において、基板保持体2上に、適当な手段、例えば、パキューム式や側面支持式などのチャック方式で、一枚または複数枚の基板9が載置され、前記説明のように、必要に応じて基板を前処理した後、水平回転している基板上にオゾン水、水素水あるいは混合水が一連の工程で供給されて基板が洗浄される。基板が洗浄された後、必要に応じて基板を超純水でリンスし、基板保持体2の回転数を高め、所謂スピンドライ法により基板に付着している液体を乾燥除去して、洗浄された基板が得られる。

【0025】また、基板を混合水で処理する場合には、前記オゾン水と水素水とを所定の比率で混合するか、あるいはオゾンを含むガスと水素を含むガスとを超純水に所定濃度で溶解した水溶液(混合水)を調製しておき、図示のいずれかの経路で該混合水をノズル3に供給および吐出させればよい。また、オゾン水と水素水とで基板を同時に処理する場合には、オゾン水と水素水との供給量を所定の割合にコントロールしてノズル3に送り、基板9に対して同時に吐出させればよい。

【0026】上記本発明の装置において、特にノズルの

構成に特徴を有する。その 1 例を図 2 に示す。図 2 は、ノズルの斜視図、側面図および正面図であり、該ノズルの長さは、基板の直径とほぼ同一またはより長くし、幅は基板の直径よりも狭くして棒状になっている。該ノズルは、図示の例ではオゾン水または混合水が供給されるセル 2 1 と水素水または混合水が供給されるセル 2 2 が仕切り 2 3 によって形成され、各セルにはそれぞれの液を供給する導管 2 4 がそれぞれ設けられるとともに、下部には液体を吐出する吐出口 2 5 がそれぞれ設けられている。このようにオゾン水、水素水または混合水の流路を多数のセルに分割し、かつ各セルにオゾン水、水素水または混合水を供給し、各吐出口から吐出させることにより、オゾン水、水素水または混合水の均一な吐出が可能となる。

【0027】オゾン水または混合水を吐出する各セル 2 1、および水素水または混合水を吐出する各セル 2 2 には、セルを長さ方向に貫通している超音波発生器である石英ロッド 2 6 が設けられ、オゾン水、水素水または混合水にそれぞれ超音波が照射されるようになっている。水素水または混合水を超音波処理することが望ましく、オゾン水の超音波照射は必須ではないので、オゾン水のセルには石英ロッド 2 6 は設けなくてもよい。上記石英ロッド 2 6 にはアンプが連結され、石英ロッド 2 6 を振動させて超音波を発生させるようになっている。

【0028】水素水または混合水のみを超音波処理し、オゾン水は超音波処理しない場合に備えて、オゾン水のセル 2 1 と水素水または混合水のセル 2 2 との間には超音波遮蔽板であるショックアブソーバー 2 7 が設けられていることが好ましい。以上の如き構成のノズルを用いてオゾン水、水素水または混合水を基板表面に供給することにより、基板自体が高速回転していることから、上記オゾン水、水素水または混合水が基板表面に均一に散布され、基板は均一に洗浄処理される。

【0029】

表 1: サンプルの調製条件

Sample	A	B	C
使用基板	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ	8"Si ウェハ
レジスト膜厚	約 7000 Å	約 7000 Å	約 7000 Å
感光条件	I 線 全面露光 25 秒	I 線 全面露光 25 秒	I 線 全面露光 25 秒
ベーク条件	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、5 秒	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、5 秒	N <sub>2</sub> 気流中 120℃、秒
注入イオン種	BF <sub>2</sub>	As	—
イオン注入量	5.0E13 atoms/cm <sup>2</sup>	8.0E13 atoms/cm <sup>2</sup>	—
打ち込み条件	15keV	30keV	—

【0032】実施例 1 (サンプルの処理)

それぞれのサンプルについて、オゾン水によるレジストの剥離を行い、剥離後の洗浄には、オゾン水、水素水ま

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例および比較例はあくまで一つの例であり、本発明を何ら限定するものではない。また、基板に付着する汚染物の量の増減により好適な処理条件は変化し、かつ残レジストを除去するだけが本発明の目的でないことを理解すべきである。本発明の方法においては、有機物で汚染された基板と有機物に起因する異物の除去全般に関して効果が望めることを、下記実施例によって理解すべきである。また、本発明によれば、本発明の方法によって処理された後の基板は、その表面の清浄度が高いことから、そこに形成される構造 (パターン) の特性が向上することも示唆される。なお、以下において SPM (処理) とは、硫酸 (濃度 96 重量%) と過酸化水素水 (濃度 30 重量%) との混合物による処理を意味し、APM (処理) とは、アンモニア水 (濃度 28 重量%) と過酸化水素水 (濃度 30 重量%) との混合物による処理を意味し、これらの処理液は適宜超純水で希釈して使用する。

【0030】参考例 1 (サンプルの調製)

8 インチ C Z S i ウェハ (以下基板という) をウェット浸漬型洗浄装置にて APM 処理 (アンモニア: 過酸化水素水: 超純水 = 1:1:8)、70℃、超音波処理) した。処理した基板を乾燥後、該基板に I 線感光レジストを枚葉式スピナーにて塗布し、I 線で全面露光を行い、レジストを感光させ、およびベークした。その後、BF<sub>2</sub>あるいは As をイオン注入した。BF<sub>2</sub>のドーブ量が 5.0E13 atoms/cm<sup>2</sup> (加速電圧: 15 keV) のものをサンプル A とし、As のドーブ量が 8.0E13 atoms/cm<sup>2</sup> (加速電圧: 30 keV) のものをサンプル B とし、何もドーブしないものをサンプル C とした。サンプルの調製条件を下記表 1 に示す。各サンプルは何れも光干渉型膜厚測定装置にてレジスト膜厚を測定した。

【0031】

たは混合水を用いる本発明の方法 (シーケンス処理 1 ~ 3) を用いた。処理は、図 1 に示す装置を用いて連続的にレジストの剥離、洗浄およびその後の乾燥までの処理

を一括して同一装置、同一の処理チャンバー内で行った。各サンプルのシーケンス処理の組み合わせを下記表

2に示す。なお、reference処理1は比較例である。

【0033】

表2：サンプルのシーケンス処理の組み合わせ

処理条件名	レジスト剥離の方法	剥離後の洗浄1	剥離後の洗浄2
シーケンス処理1	オゾン水(60ppm)	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理2	SPM	オゾン水(60ppm)	水素水(1.5ppm)
シーケンス処理3	SPM	なし	ワッシャー水(60ppm) + 水素水(1.5ppm)
Reference 処理1	SPM	なし	APM

【0034】シーケンス処理1：

オゾン水によるレジスト剥離処理：各サンプルを処理するオゾン水は、図2に示すノズルから吐出した。この処理ステップにおける処理条件を下記表3に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。この時のオゾン水の吐出量は、基板面積1cm<sup>2</sup>当たり10ml/minであ

る。オゾン水の吐出口とは別の吐出口から石英ヒーターによって50℃に加熱された超純水を基板に吐出し、その上からさらにオゾン水を上記と同一吐出量で吐出した。

【0035】

表3：オゾン水(60ppm)によるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	12分	15分	10分
処理温度	50℃	50℃	50℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
レジスト膜厚(処理前)	7000Å	7000Å	7000Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【0036】レジスト剥離後のオゾン水による酸化分解処理：レジスト剥離後の基板についてレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかったが、若干のレジスト片や比較的大きな異物が残留していた。これら異物はカーボンやシリコンの酸化物を主たる成分とする異物である。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は約3μmにピークを持つ粒度分布をしていた。従って、これら異物は酸化

30 力のあるオゾン水で容易に酸化分解されるので、オゾン水による異物の酸化分解処理を行った。酸化分解処理は、図2に示すノズルよりオゾン水を吐出して行った。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。この時の各サンプルの処理条件とその結果を下記表4に示す。オゾン水はノズルから、基板面積1cm<sup>2</sup>当たり10ml/minで吐出した。

【0037】

表4：オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30秒	30秒	30秒
処理温度	25℃	25℃	25℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2560個 > 0.2μm	3200個 > 0.2μm	1220個 > 0.2μm
異物数(処理後)	3201個 > 0.2μm	3600個 > 0.2μm	1802個 > 0.2μm



【0038】オゾン水による酸化分解処理後の水素水による洗浄処理：水素水は、図2に示す超音波発振子を有するノズルから吐出して各サンプルを処理した。この時の超音波の周波数は1.5MHzである。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理前における顕微鏡によるレビューでは、殆どレジスト片は確認されず、微小な異物が残留するのみであった。また、異物の粒度分布は3 $\mu$ mから約1 $\mu$ mにシフトしており、レジスト剥離後に残留していた比較的大きな異物が酸化分解されたことが示された。水素水のOR<sub>io</sub>

P値は約-550mVであり、粒子と基板上の表面電位が同じ負にチャージするため、静電的な反発により異物が除去される。また、超音波によるキャビテーションの効果によって物理的にも異物が除去され、かつ水素、ヒドロキシなどのラジカルが発生する。この処理ステップ後に窒素気流中で3000rpmのスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されていた。

## 【0039】

表5：水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30秒	30秒	30秒
処理温度	25℃	25℃	25℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	3201個 > 0.2 $\mu$ m	3600個 > 0.2 $\mu$ m	1802個 > 0.2 $\mu$ m
異物数(処理後)	7個 > 0.2 $\mu$ m	10個 > 0.2 $\mu$ m	9個 > 0.2 $\mu$ m

## 【0040】シーケンス処理2

SPM処理によるレジスト剥離処理：サンプルを処理するSPM処理は、一般的な薬液バス洗浄装置によって行

なった。この処理ステップにおける処理条件を下記表6に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。

表6：SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
混合比(容量比) (硫酸:過酸化水素水)	4:1	4:1	4:1
処理時間	7分	7分	5分
処理温度	100℃	100℃	100℃
レジスト膜厚(処理前)	7000Å	7000Å	7000Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【0041】レジスト剥離後の基板をレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかった。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は、約1 $\mu$ mにピークを持つ粒度分布をしていた。次のオゾン水による酸化分解ステップに入

った。酸化物を主たる成分とする異物である。レジスト剥離直後の基板に残留している異物は約0.5 $\mu$ mにピークを持つ粒度分布をしていた。従って、これら異物は酸化力のあるオゾン水で容易に酸化分解されるので、オゾン水による酸化分解処理を行った。図2に示すノズルよりオゾン水を吐出して処理を行った。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。この時の各サンプルの処理条件とその結果を表7に示す。オゾン水は、ノズルから基板面積1cm<sup>2</sup>当たり10ml/minで吐出した。

## 【0043】

【0042】レジスト剥離後のオゾン水による酸化分解処理：レジスト剥離後の基板をレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面にはレジスト膜の残留は確認されなかったが、若干のレジスト片や比較的大きな異物が残留していた。これら異物はカーボンやシリコンの

表7: オゾン水(60ppm)による有機物系異物の酸化分解条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	オゾン水	オゾン水	オゾン水
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
処理時間	30 秒	30 秒	30 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	2255 個 > 0.2 μm	4856 個 > 0.2 μm	1280 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm

【0044】オゾン水による酸化分解処理後の水素水による洗浄処理: 水素水を、図2に示す超音波発振子を有するノズルから吐出し、各サンプルを処理した。この時の超音波の周波数は1.5MHzである。それぞれのサンプルの処理条件とその結果を下記表8に示す。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理前における顕微鏡によるレビューでは微小な

異物が残留するのみであった。この処理ステップ後に窒素気流中で3000rpmのスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されており、本例が、従来処理と比して遜色ない結果を与えることが示され、従来の処理に代替可能であることが示唆された。

【0045】

表8: 水素水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	水素水	水素水	水素水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
処理時間	30 秒	30 秒	20 秒
処理温度	25 ℃	25 ℃	25 ℃
回転数	1000rpm	1000rpm	1000rpm
異物数(処理前)	3160 個 > 0.2 μm	5221 個 > 0.2 μm	2120 個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	8 個 > 0.2 μm	10 個 > 0.2 μm	6 個 > 0.2 μm

【0046】シーケンス処理3

SPM処理によるレジスト剥離処理: サンプルを処理するSPM処理は、一般的な薬液バス洗浄装置によって行

なった。この処理ステップにおける処理条件を下記表9に示す。また、処理前後のレジスト膜厚も示す。

【0047】

表9: SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比(容量比) (硫酸:過酸化水素水)	4:1	4:1	4:1
処理時間	10 分	13 分	13 分
処理温度	100 ℃	125 ℃	125 ℃
レジスト膜厚(処理前)	7000 Å	7000 Å	7000 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【0048】レジスト剥離後の基板についてレーザー光源の顕微鏡による観察を行った。基板表面には大きな異物は殆ど確認されなかったが、サンプルによっては異物

の付着が非常に多かった。これはSPMの劣化に起因する現象と思われる。この剥離処理の後、処理基板を超純水中に5分間浸漬してSPMをリンス除去し、スピンド

ライによる乾燥を行なった。

【0049】レジスト剥離後のオゾン水を添加した水素水（混合水）による洗浄処理：上記SPM処理後、水素水（1.5ppm）にオゾン水を添加した混合水を用いて基板を処理した。この時に添加するオゾン水の濃度は60ppmである。この時のオゾン濃度は除去すべき異物の汚染度によって選択すべきであり、本例で汚染物が有機物を主としていることと併せて、汚染の度合いも高いことにより、上記の如き濃度を設定している。基板の処理には、基板面積1cm<sup>2</sup>当たり3ml/minの混合水を吐出して、図2に示す超音波発振子を有するノズルから吐出し、各サンプルを洗浄処理した。この時の超音波の周波数は1:5MHzである。それぞれのサンプルの処理条件とその結果を下記表10に示す。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行っ

表10：混合水による有機物系異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	混合水	混合水	混合水
水素濃度	1.5ppm	1.5ppm	1.5ppm
オゾン濃度	60ppm	60ppm	60ppm
混合水の容量混合比	水/水1:水素水8	水/水1:水素水8	水/水1:水素水8
処理時間	30秒	30秒	20秒
処理温度	25℃	25℃	25℃
回転数	1500rpm	1500rpm	1500rpm
異物数(処理前)	102個 > 0.2μm	89個 > 0.2μm	251個 > 0.2μm
異物数(処理後)	15個 > 0.2μm	21個 > 0.2μm	29個 > 0.2μm

【0051】以上の結果からして、特に、レジスト剥離後の異物の除去にオゾン水と水素水、または混合水による処理が有効であることが示された。なお、本例は枚葉装置で行なっているが、レジストの如き大量の有機物の除去を伴わない、これらの異物の除去のみの場合は、水素水、オゾン水または混合水を用いて浸漬型の処理を行なっても、ほぼ同様の効果が得られる。従って本発明は異物の除去という観点において装置の態様にかかわらず

た。処理前における顕微鏡によるレビューでは殆どレジスト片は確認されず、微小な異物が残留するのみであった。また、異物の粒度分布は3μmから約1μmにシフトしており、レジスト剥離後に残留していた比較的大きな異物は酸化分解されたことを示している。水素水単独のORP値は約-550mVであり、粒子と基板上の表面電位が同じ負にチャージするため、静電的な反発により酸化物が除去される。また、超音波によるキャビテーションの効果によって物理的にも異物が除去され、かつ水素、ヒドロキシなどのラジカルが発生する。この処理ステップ後に窒素気流中で3000rpmのスピンドライを行った。処理後のサンプルはいずれも良好に洗浄されていた。

【0050】

有用である。

【0052】比較例1（リファレンス処理1）

SPMによるレジスト剥離処理：SPMによるレジスト剥離処理の条件を下記表11に示す。また、処理前後のレジスト膜厚を示す。処理は薬液浸漬型装置にて行った。レジストは全て剥離された。

【0053】

表11: SPMによるレジスト剥離条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	SPM	SPM	SPM
液混合比(容量比) (硫酸:過酸化水素水)	4:1	4:1	4:1
処理時間	10分	13分	13分
処理温度	100℃	125℃	125℃
レジスト膜厚(処理前)	12200 Å	12400 Å	12500 Å
レジスト膜厚(処理後)	全て剥離	全て剥離	全て剥離

【0054】顕微鏡によるレビューを行ったところ、大きな異物は殆ど確認されなかったが、サンプルによって異物の付着が非常に多かった。これはSPMの劣化に起因する現象と思われる。この洗浄処理の後、処理基板を超純水中に5分間浸漬してSPMをリンス除去し、スピンドライによる乾燥を行なった後に、APMによる洗浄処理を行った。

【0055】SPMによるレジスト剥離処理後のAPM

表12: APMによる異物の除去条件とその結果

Sample	A	B	C
処理液名	APM	APM	APM
液混合比(容量比) (TFC-7:過酸化水素水:超純水)	1:1:8	1:1:8	1:1:8
処理時間	5分	5分	5分
処理温度	65℃	65℃	65℃
異物数(処理前)	45個 > 0.2 μm	51個 > 0.2 μm	55個 > 0.2 μm
異物数(処理後)	8個 > 0.2 μm	10個 > 0.2 μm	9個 > 0.2 μm

【0057】前記実施例が、上記比較例の従来処理と遜色ない結果を与えたことは、本発明の処理シーケンスが、従来処理の代替に耐え得るということの証明であり、本発明は、前述の課題を解決し、特に有用であることが証明された。

【0058】

【発明の効果】本発明の方法は、半導体素子構造を形成した後の不要なレジストを除去するプロセスにおいて、オゾン水、水素水または混合水のみを使用しているの  
40  
で、環境負荷の小さい、かつ素子構造にダメージを与えない低コストな方法である。本発明の方法は、腐食による素子の電気特性低下を最小限に食い止め、製品歩留まりの向上が期待できるため、半導体製造装置のランニングコストの低減と安全性の向上を可能にする。このようにオゾン水、水素水または混合水を用いたレジスト剥離後の洗浄工程における一連の処理は、環境負荷の低減および素子形成工程の簡便化により、省エネルギーなどの今後の製造業における諸問題にも適応できる。

による洗浄処理：洗浄槽の下部に振動子を有する薬液浸漬型洗浄装置に、それぞれのサンプルを浸漬して処理を行った。この時の超音波の周波数は1.5MHzである。処理前後の異物測定はレーザー光散乱型異物カウンターにて行った。処理条件と結果を下記表12に示す。残留していた異物は殆ど除去された。

【0056】

【0059】これまでは硫酸、アンモニア、過酸化水素、または有機溶剤などを用いて、基板上に存在する残レジストなどの異物を除去していた。本発明の方法は、これらの薬液を用いないため、半導体素子の構造や配線材料を著しく腐食することがないため、素子構造のダメージが軽減され、例えば、素子性能の信頼性を向上し、腐食を防ぐための工程、あるいは処理に用いる材料のコスト低減につながり、また、配線材料への腐食の軽減は、素子の電気抵抗の低下、消費電力の低減および素子性能の高速化につながる。

【0060】また、従来の水素水を活性化して用いる処理は、微小な異物を除去することが可能であるとされているが、本発明の方法は、前述のオゾン水による処理に水素水による処理を組み合わせること、または混合水を用いることにより、硫酸などの高純度の従来の薬液を使用することなく、例えば、レジストなどのレジストの剥離から、その後の洗浄までの工程を一括して行うことが可能であることに意義があり、それを可能にした本発明

の方法および装置を用いることにより、その処理が初めて可能となる。

【0061】本発明によれば、このようにレジスト剥離と洗浄の工程が一括して行われることが可能となり、処理工程ごとの基板の持ち運びが不要で、かつ危険薬液との接触機会の削減および汚染物接触機会の削減などのメリットが生じる。また、該メリットはこの一括処理がコスト削減などに貢献し得ることの所以である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の処理装置の概略図。

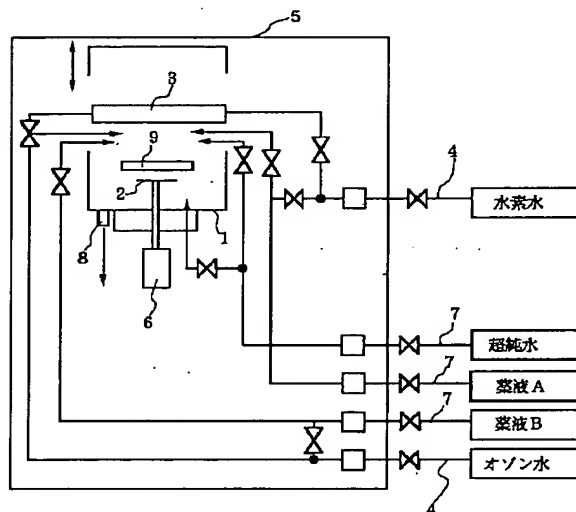
【図2】 ノズルの構造を説明する図。

【符号の説明】

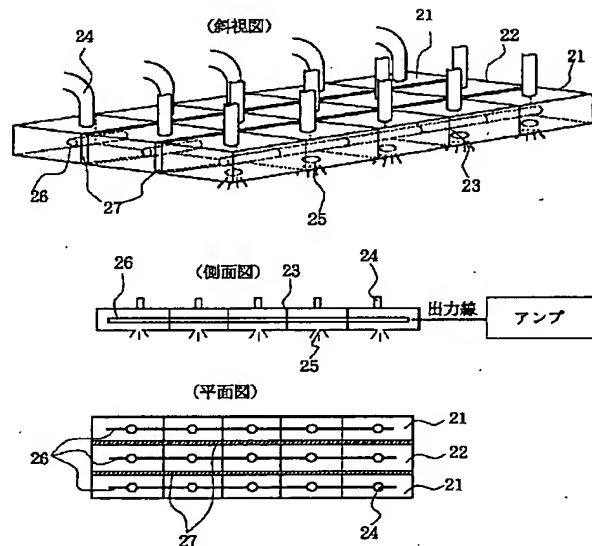
- 1：処理槽  
2：基板保持体

- 3：ノズル  
4：導管  
5：チャンバー  
6：モーター  
7：導管  
8：ドレイン  
9：基板  
21、22：セル  
23：仕切り  
24：導管  
25：吐出口  
26：石英ロッド  
27：ショックアブソーバー

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**